

INTERMEDIÄRER NA-K GLIMMER IN DER ALTERATIONSZONE DER MASSIVSULFIDLAGERSTÄTTE WATERLOO/QUEENSLAND (AUSTRALIEN)

Monecke, T. und Kleeberg, R.

Institut für Mineralogie, TU Bergakademie Freiberg, Brennhausgasse 14, 09596 Freiberg
tmonecke@mineral.tu-freiberg.de, kleeberg@mineral.tu-freiberg.de

1 Einleitung

Mineralogische Untersuchungen an den mit Massivsulfidlagern assoziierten Alterationszonen sind aus wissenschaftlicher Sicht von großer Bedeutung, da sie zur Rekonstruktion der Zusammensetzung der mineralisierenden Fluide genutzt werden können. Diese Untersuchungen sind aber auch für die Rohstoffexploration von Interesse, da Alterationszonen aufgrund ihrer Größe einfacher als die massiven Sulfidvererzungen aufgefunden werden können. Gelingt es, verschieden stark alterierte Bereiche anhand von einfachen mineralogischen Kriterien zu unterscheiden, kann bereits in einem frühen Explorationsstadium die Suche nach den Vererzungen gezielter erfolgen.

Die meisten mineralogischen Gradienten in Alterationszonen werden auf die fortschreitende Seritisation des in den vulkanischen Gesteinen enthaltenen Feldspats mit zunehmendem Alterationsgrad zurückgeführt (Large et al., 2001). Da sich die Untersuchungen an den feinkörnigen Alterationsprodukten bisher jedoch weitgehend auf lichtmikroskopische Beobachtungen beschränken, ist nur wenig über das Auftreten verschiedener Hellglimmerphasen in unterschiedlich stark alterierten Bereichen von Alterationszonen bekannt. Darüber hinaus wird meist davon ausgegangen, daß die Umwandlung des primären Phasenbestands unter Gleichgewichtsbedingungen erfolgt und es deshalb nicht zu Umwandlungsprozessen zwischen den sekundär gebildeten Schichtsilikaten kommen kann (Urabe und Scott, 1983; Marquis et al., 1990).

Anhand von systematischen Untersuchungen an unterschiedlich stark alterierten Proben aus der Alterationszone der Massivsulfidlagerstätte Waterloo/Queensland (Australien) konnte jedoch gezeigt werden, daß verschiedene Hellglimmer in unterschiedlichen stratigraphischen Positionen der Alterationszone auftreten und daß Umwandlungsprozesse innerhalb dieser Gruppe von Schichtsilikaten einen integralen Teil der Nebengesteinsalteration darstellen. Bei diesen Umwandlungsprozessen bildet sich auch ein Glimmer mit intermediären Na/(Na+K)-Verhältnissen, der mittels Rasterelektronenmikroskopie und Elektronenstrahlmikrosondenanalysen sowie Röntgenbeugungsexperimenten näher charakterisiert wurde.

2 Geologischer Rahmen

Die polymetallische Massivsulfidlagerstätte Waterloo liegt in Nordqueensland (Australien). Die Massivsulfidvererzung der Lagerstätte besitzt eine wechselnde Mächtigkeit von ca. 1 bis 8 m. Im Liegenden der Massivsulfidvererzungen befindet sich eine bis zu 100 m mächtige Sequenz intensiv alterierter Gesteine. Die hydrothermal alterierten Gesteine sind durch das völlige Fehlen primärer Texturen gekennzeichnet. Anhand von Röntgenbeugungsuntersuchungen konnte gezeigt werden, daß Muskovit die einzige Hellglimmerphase in intensiv



Abb. 1: Textuelle Beziehungen zwischen verschiedenen Heliglimmerphasen in schwach hydrothermal alterierten Gesteinen aus dem Hangenden der Lagerstätte Waterloo (Rückstreuungselektronenstrahlauflnahmen).

alterierten Gesteinen im unmittelbar Liegenden der Massivsulfide darstellt, während Gesteine aus den äußeren Bereichen der Liegendalterationszone neben Muskovit auch Paragonit und intermediären Na-K Glimmer enthalten (Monecke et al., 2001). Im Liegenden der Alterationszone folgt eine relativ mächtige Sequenz schwach alterierter andesitischer Laven. Die schwach alterierten Andesite enthalten häufig Feldspateinsprenglinge und sind nicht oder nur schwach vesikulär.

Im Hangenden der Massivsulfide treten grobklastische Sedimentite auf, die von einem dazitischen Kryptodrom intrudiert worden sind. Sowohl die grobklastischen Sedimentite als auch der Dazitkryptodrom sind hydrothermal alteriert. Die Intensität der hydrothermalen Alteration nimmt jedoch im Hangenden der Massivsulfide über Distanzen von nur wenigen Metern ab. Stark alterierte Gesteine im Inneren der Hangendalterationszone enthalten Muskovit als einzigen Heliglimmer, während schwach alterierte Gesteine aus den äußeren Bereichen oft hohe Gehalte an Paragonit und intermediärem Na-K Glimmer aufweisen. Die alterierten grobklastischen Sedimentite werden von unalterierten Siltsteinen und Sandsteinen sowie einer relativ mächtigen Sequenz von Basalten und Andesiten überlagert.

3 Textuelle Beobachtungen

Beobachtungen am Rasterelektronenmikroskop mit gekoppeltem EDX-System zeigen, daß primäre Feldspäte in den alterierten Gesteinen oft durch feinkörnige Verwachsungen von Heliglimmern und Quarz verdrängt werden. Die in den schwach alterierten Proben auftretenden verschiedenen Heliglimmerphasen sind eng miteinander verwachsen (Abb. 1). Größere Glimmerpakete weisen häufig irregulär geformte Kerne auf, die von K-reichen Heliglimmern gebildet werden. Diese Kerne werden von Na-reichen Heliglimmern ummantelt. Die Grenzen zwischen diesen unterschiedlichen Bereichen sind meist nicht scharf definiert. Übergangszonen weisen intermediäre Zusammensetzungen auf und sind oft an Grenzen zwischen benachbarten Schichtpaketen versetzt. Die textuellen Beobachtungen legen die Vermutung nahe, daß primäre Feldspäte in den vulkanischen Nebengesteinen durch K-reiche Heliglimmer und Quarz verdrängt wurden. In schwach alterierten Proben aus den äußeren Bereichen der

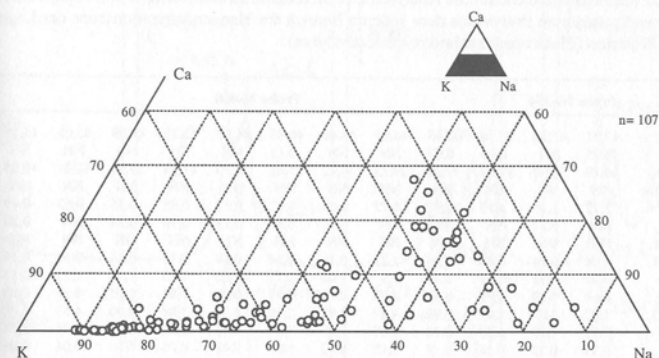


Abb. 2: Zwischenschichtzusammensetzung von Heliglimmern in schwach hydrothermal alterierten Gesteinen aus den äußeren Bereichen der Liegend- und Hangendalterationszonen der Lagerstätte Waterloo (Elektronenstrahlmikrosondenanalysen).

Liegend- und Hangendalterationszonen wurden diese K-reichen Heliglimmer zum Teil durch Na-reiche Heliglimmer ersetzt.

4 Chemische Zusammensetzung der Heliglimmer

Die chemische Zusammensetzung der verschiedenen Heliglimmer wurde mittels Elektronenstrahlmikrosonde bestimmt. Der Chemismus der Heliglimmer in schwach alterierten Gesteinen aus den äußeren Bereichen der Liegend- und Hangendalterationszonen reicht von Na-reichem Muskovit über intermediären Na-K Glimmer bis hin zu Paragonit (Abb. 2). Zahlreiche Analysen Na-reicher Heliglimmer zeigen erhöhte Ca-Gehalte (bis zu 0,49 apfu [atoms per formula unit]). Erhöhte Ca-Gehalte in Heliglimmern korrelieren positiv mit dem Al-Gehalt der Tetraederschicht, sind aber normalerweise nicht mit erniedrigten Zwischenschichtsummen assoziiert. Neben variablen Zwischenschichtzusammensetzungen weisen die verschiedenen Heliglimmer auch systematische Unterschiede in der Besetzung der Tetraeder- und Oktaederschicht auf. K-reiche Heliglimmer sind meist phengitisch als Na-reiche Heliglimmer. Mit steigendem Alterationsgrad nimmt der phengitische Charakter der Na-reichen Muskovite ab. Repräsentative chemische Analysen von Heliglimmern in schwach hydrothermal alterierten Gesteinen aus dem Hangenden der Lagerstätte Waterloo sind in Tab. 1 zusammengestellt.

5 Ergebnisse der Röntgenbeugungsexperimente

Die Heliglimmer in den untersuchten Proben aus den äußeren Bereichen der Liegend- und Hangendalterationszonen wurden mittels gravitativer Sedimentation angereichert. Anschließend wurden Texturpräparate hergestellt und für Röntgenbeugungsexperimente genutzt. Die Diffraktogramme sind meist durch das Auftreten mehrerer sich teilweise überlagernder Basislinien gekennzeichnet, die diskreten Heliglimmerphasen mit unterschiedlichen Zwischenschichtzusammensetzungen zugeordnet werden können. Die intermediären Na-K Glimmer weisen dabei eine integrale Folge von Basisreflexen auf, deren d -Werte zwischen denen von Muskovit und Paragonit liegen.

Tab. 1: Repräsentative chemische Analysen und berechnete Strukturformeln von Heliglimmern in schwach alterierten Proben aus dem äußeren Bereich der Hangendalterationszone der Lagerstätte Waterloo (Elektronenstrahlmikrosondenanalysen).

	Probe 9A-254					Probe 24-488									
SiO ₂	47,51	47,24	47,16	44,43	44,67	46,40	46,85	44,80	43,73	46,09	45,05	44,29			
TiO ₂	0,05	NN	0,06	0,07	NN	NN	0,11	NN	NN	NN	NN	NN			
Al ₂ O ₃	34,49	35,90	37,07	39,08	39,73	38,92	37,61	39,70	41,24	39,34	40,01	40,03			
Cr ₂ O ₃	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN			
FeO	1,72	1,26	1,19	0,97	0,72	0,63	0,82	0,57	0,38	0,55	0,63	0,49			
V ₂ O ₅	NN	NN	NN	NN	NN	NN	0,11	0,06	0,13	0,16	0,24	NN	0,20		
MnO	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN			
MgO	1,08	0,64	0,40	0,39	0,22	0,19	0,36	0,18	0,10	0,25	0,11	0,19			
CaO	0,07	0,31	0,38	1,27	1,57	1,00	0,15	0,70	1,83	1,56	1,73	0,17			
BaO	0,69	0,59	0,79	0,67	0,50	0,41	0,17	0,16	0,08	0,05	0,11	0,03			
Na ₂ O	1,07	2,07	2,43	3,92	4,32	4,92	2,79	4,03	3,84	4,00	4,67	5,66			
K ₂ O	8,37	7,29	6,30	3,72	2,68	2,29	6,34	4,18	3,38	3,21	2,21	2,21			
F	0,37	0,25	0,18	0,17	0,15	0,12	NN	0,07	0,05	NN	0,06	0,05			
Cl	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN			
H ₂ O	4,34	4,45	4,51	4,48	4,52	4,58	4,60	4,55	4,58	4,65	4,59	4,54			
O=F	-0,16	-0,11	-0,08	-0,07	-0,06	-0,05	NN	-0,03	-0,02	NN	-0,03	-0,02			
O=Cl	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN			
Σ	99,61	100,11	100,40	99,10	99,01	99,52	99,86	99,04	99,35	99,94	99,14	97,84			
Si	6,30	6,21	6,15	5,84	5,84	6,00	6,11	5,86	5,70	5,95	5,85	5,82			
Al ^{IV}	1,70	1,79	1,85	2,16	2,16	2,00	1,89	2,14	2,30	2,05	2,15	2,18			
Al ^{VI}	3,70	3,77	3,85	3,90	3,96	3,94	3,90	3,99	4,03	3,93	3,98	4,02			
Ti	<0,01	NN	0,01	0,01	NN	NN	0,01	NN	NN	NN	NN	NN			
Cr	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN			
Fe ²⁺	0,19	0,14	0,13	0,11	0,08	0,07	0,09	0,06	0,04	0,06	0,07	0,05			
V	NN	0,02	NN	NN	NN	NN	0,01	0,01	0,02	0,02	NN	0,02			
Mn ²⁺	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN			
Mg	0,21	0,13	0,08	0,08	0,04	0,04	0,07	0,04	0,02	0,05	0,02	0,04			
Ca	0,01	0,04	0,05	0,18	0,22	0,14	0,02	0,10	0,26	0,22	0,24	0,02			
Ba	0,04	0,03	0,04	0,03	0,03	0,02	0,01	0,01	<0,01	<0,01	0,01	<0,01			
Na	0,28	0,53	0,61	1,00	1,10	1,23	0,71	1,02	0,97	1,00	1,18	1,44			
K	1,42	1,22	1,05	0,62	0,45	0,38	1,06	0,70	0,56	0,53	0,37	0,37			
F	0,16	0,10	0,07	0,07	0,06	0,05	NN	0,03	0,02	NN	0,02	0,02			
Cl	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN	NN			
OH	3,84	3,90	3,93	3,93	3,94	3,95	4,00	3,97	3,98	4,00	3,98	3,98			
Na ⁺	0,16	0,30	0,36	0,56	0,62	0,70	0,40	0,56	0,54	0,57	0,66	0,79			
K ⁺	0,83	0,68	0,61	0,34	0,25	0,22	0,59	0,38	0,31	0,30	0,21	0,20			

Bemerkungen: Die Strukturformeln wurden auf der Basis von 22 Sauerstoffatomen berechnet (2M Polytyp). Na⁺ ist definiert als Na/(Na+K+Ca) und K⁺ ist K/(Na+K+Ca). NN = nicht nachgewiesen.

Abb. 3 zeigt exemplarisch ein Diffraktogramm einer schwach alterierten Sandsteinprobe aus dem Hangenden der Lagerstätte Waterloo, die einen relativ hohen Gehalt an intermediärem Na-K Glimmer aufweist. Die zwei gut aufgelösten 002 Basisreflexe in dem Diffraktogramm liegen bei d -Werten von 9,96 und 9,63 Å. Die Position dieser Basisreflexe deutet auf das Auftreten einer K-reichen und einer Na-reichen Heliglimmerphase hin. Die beiden Peaks werden von einem weiteren Basisreflex bei 9,79 Å unterlagert, der von einer Glimmerphase mit intermediärer Zwischenschichtzusammensetzung hervorgerufen wird. Die Basisreflexe höherer Ordnung sind besser aufgelöst und erlauben daher eine genauere Bestimmung der Peakpositionen. Sowohl die 004 als auch die 006 Reflexe deuten auf das Auftreten eines intermediären Na-K Glimmers in der untersuchten Probe hin. Das Diffraktogramm zeigt keinen Peak im Bereich niedriger 2θ -Werte. Die Position der Basisreflexe verändert sich nur geringfügig durch das Glykolieren des Texturpräparats (Abb. 3).

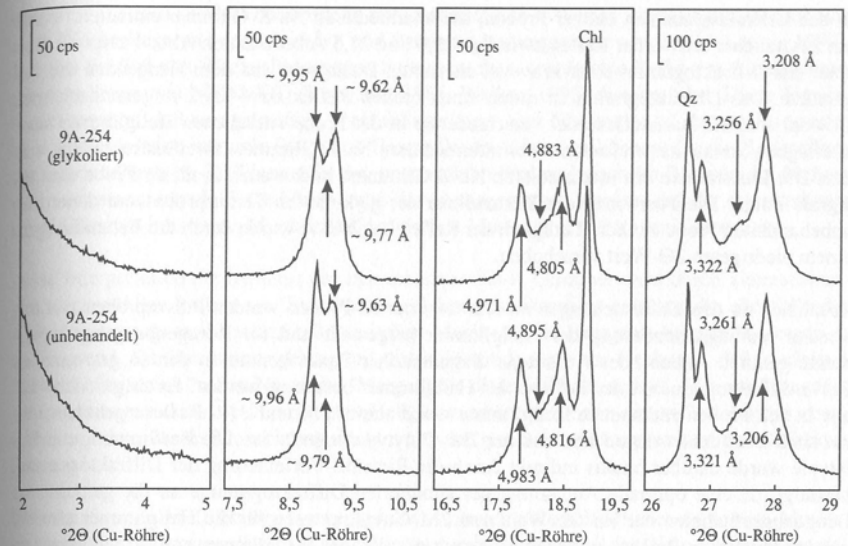


Abb. 3: Diffraktogramme einer schwach alterierten Sandsteinprobe aus dem Hangenden der Lagerstätte Waterloo (unbehandeltes und glykoliertes Texturpräparat).

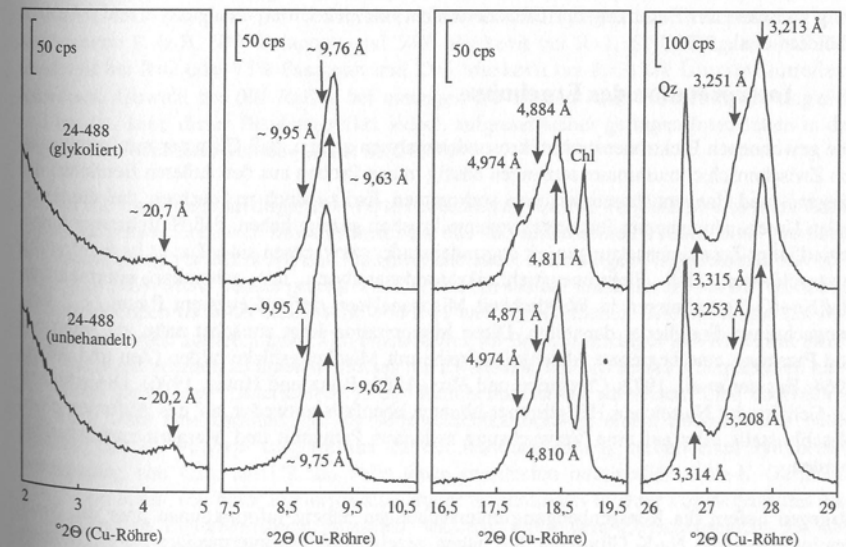


Abb. 4: Diffraktogramme einer schwach alterierten Dazitprobe aus dem Hangenden der Lagerstätte Waterloo (unbehandeltes und glykoliertes Texturpräparat).

In den Diffraktogrammen einiger Proben, die intermediären Na-K Glimmer enthalten, wurde ein zusätzlicher schwacher Reflex zwischen 19,6 und 21,5 Å beobachtet. Abb. 4 zeigt als Beispiel das Diffraktogramm einer schwach alterierten Dazitprobe aus dem Hangenden der Lagerstätte. Das Diffraktogramm ist durch einen breiten Reflex bei $\sim 20,2$ Å gekennzeichnet. Obwohl sich die Basisreflexe der verschiedenen in der Probe enthaltenen Hellglimmer stark überlagern, konnte das Auftreten eines intermediären Na-K Glimmers zweifelsfrei belegt werden. Die Basisreflexe des intermediären Na-K Glimmers bilden auch in dieser Probe eine integrale Folge. Die Positionen der Basisreflexe der glykolierten Texturprobe sind denen der unbehandelten Probe ähnlich. Lediglich der Reflex bei 20,2 Å wurde durch die Behandlung zu einem niedrigeren 2θ -Wert verschoben.

Zusätzlich zu den Untersuchungen an den texturierten Proben wurden Pulverproben mit minimaler Vorzugsorientierung der Hellglimmer hergestellt und für Röntgenbeugungsexperimente genutzt. Anhand des Auftretens diagnostischer Peaks konnte an den so gewonnenen Pulverdiffraktogrammen der Polypotyp der Hellglimmer bestimmt werden. Es zeigte sich, daß alle in den Proben enthaltenen Hellglimmer durch starke 114 und $1\bar{1}4$ Reflexe gekennzeichnet sind. Dies deutet darauf hin, daß der $2M_1$ Polypotyp dominant ist. Die Bestimmung der Polypotypie wurde darüber hinaus indirekt durch die Rietveld-Verfeinerung der Diffraktogramme bestätigt, da eine optimale Anpassung der simulierten Diffraktogramme an die gemessenen Beugungsaufnahmen nur bei der Wahl von $2M_1$ Startstrukturen für die Hellglimmer erreicht werden konnte. In Proben, in denen Muskovit als einziger Hellglimmer auftrat, konnten darüber hinaus die Gitterparameter dieses Minerals verfeinert werden. Es zeigte sich, daß die Gitterparameter a und b von Muskovit mit zunehmendem Alterationsgrad der Proben abnehmen. Dies deckt sich mit der Beobachtung, daß der phengitische Charakter der Na-reichen Muskovite mit abnehmendem Abstand zum Erzkörper abnimmt, da ein direkter Zusammenhang zwischen der Besetzung der Oktaederschicht und den Gitterparametern a und b besteht (Guidotti et al., 1992).

6 Interpretation der Ergebnisse

Die gewonnenen Elektronenstrahlmikrosondenanalysen zeigen, daß Glimmer mit intermediären Zwischenschichtzusammensetzungen häufig in den Proben aus den äußeren Bereichen der Liegend- und Hangendalterationszonen vorkommen. Es ist jedoch zu beachten, daß die textuellen Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop gezeigt haben, daß Hellglimmer unterschiedlicher Zusammensetzungen oft eng miteinander verwachsen sind. Damit ist nicht völlig ausgeschlossen, daß Elektronenstrahlmikrosondenanalysen mit scheinbar intermediären Na/(Na+K)-Verhältnissen in Wirklichkeit Mischanalysen der auf engstem Raum ($< 3 \mu\text{m}$) verwachsenen Endglieder darstellen. Diese Interpretation liegt zunächst nahe, da Muskovit und Paragonit eine begrenzte Mischkristallreihe mit Mischungslücke bilden (Zen und Albee, 1964; Eugster et al., 1972; Chatterjee und Flux, 1986; Roux und Hovis, 1996). Die erhöhten Ca-Gehalte der Na-reichen Hellglimmer könnten ebenfalls entweder auf das Auftreten eines Mischkristalls oder auf eine Verwachsung zwischen Paragonit und Margarit zurückgeführt werden.

Dagegen liefern die Röntgenbeugungsuntersuchungen nähere Informationen über die Natur des intermediären Na-K Glimmers. Sie haben gezeigt, daß der intermediäre Na-K Glimmer Basisreflexe mit d -Werten zwischen denen von Muskovit und Paragonit aufweist. Diese Beobachtung deutet auf das Auftreten eines homogenen Mischkristalls zwischen Muskovit und Paragonit hin, da sich die Positionen der Basisreflexe in einem Mischkristall in linearer Abhängigkeit von der Zusammensetzung zwischen den Endgliedern verschieben (Jiang and Pea-

cor, 1993; Li et al., 1994). Basisreflexe mit intermediären d -Werten könnten jedoch auch von einer Wechsellagerung von Muskovit und Paragonit hervorgerufen werden (Livi et al., 1997). Um den Einfluß von Wechsellagerungen zu untersuchen, wurde eine Reihe von Simulationen mit dem Programm NEWMOD (Reynolds, 1985; Walker, 1993) durchgeführt. Diese Simulationen ergaben, daß unregelmäßige Wechsellagerungen von Muskovit und Paragonit in variablen Anteilen keine integrale Folge von Basisreflexen aufweisen können. Da die Basisreflexe der intermediären Na-K Glimmer in den untersuchten Proben jedoch im Rahmen der Meßgenauigkeit eine integrale Folge bilden, muß davon ausgegangen werden, daß die intermediären Na-K Glimmer homogene Mischkristalle zwischen Muskovit und Paragonit darstellen.

Diese Interpretation der Struktur der intermediären Na-K Glimmer wird durch Untersuchungen ausgewählter Proben am Transmissionselektronenmikroskop gestützt, die ebenfalls das Auftreten homogener Mischkristalle zwischen Muskovit und Paragonit belegen (Giorgetti et al., in prep.). Darüber hinaus gelang mit dieser Methode auch der Nachweis, daß in einigen schwach alterierten Proben Na-reicher Margarit als diskrete Phase auftritt. Alle am Transmissionselektronenmikroskop untersuchten Hellglimmerkörner können einem $2M$ Polypotyp zugeordnet werden. Diese Beobachtung deckt sich sehr gut mit der Interpretation der Diffraktogramme.

Obwohl die meisten Diffraktogramme auf das Auftreten unterschiedlicher Anteile an Muskovit, homogenem intermediärem Na-K Glimmer und Paragonit (oder Na-reichem Margarit) zurückgeführt werden können, erklärt ein homogener intermediärer Na-K Glimmer nicht den in manchen Proben beobachteten Reflex im Bereich niedriger 2θ -Werte. Die Existenz dieses Reflexes deutet auf das Auftreten einer Phase mit modulierter Struktur hin. Untersuchungen von Livi et al. (1997) haben gezeigt, daß Diffraktogramme geordneter Wechsellagerungen von Muskovit und Paragonit mit bestimmten relativen Häufigkeiten der Komponenten und Reichweiten R (z.B. 50% Paragonit und 50% Muskovit bei $R=1$, 67% Paragonit und 33% Muskovit bei $R=2$ oder 75% Paragonit und 25% Muskovit bei $R=3$) 001 Überstrukturreflexe aufweisen. Obwohl der 001 Reflex bei niedrigen 2θ -Werten einen Strukturfaktor ungleich null besitzt, kann dieser Beugungsreflex jedoch aufgrund seiner geringen Intensitäten in der Regel nicht beobachtet werden (Livi et al., 1997).

Da aber die im Bereich niedriger 2θ -Werte beobachteten Reflexe vergleichsweise hohe Intensitäten zeigen, erscheint es unwahrscheinlich, daß die untersuchten Proben eine geordnete Wechsellagerung von Muskovit und Paragonit enthalten. Durch eigene Simulationen mit dem Programm NEWMOD konnte gezeigt werden, daß ein solcher meßbarer Reflex in Wechsellagerungsmineralen bei einer Reichweite von $R=1$ und sehr ähnlichen Basisabständen der beiden Komponenten auftreten kann. Um einen Reflex im Bereich niedriger 2θ -Werte mit messbarer Intensität erhalten zu können, müssen die Zwischenschichten beider Komponenten hierbei jedoch signifikante Unterschiede in der Kationenbesetzung aufweisen. Eine äquivalente Erklärung wäre eine Ordnung der Zwischenschichtkationen in einem intermediären Na-K Glimmer des $2M$ Polypyps aufgrund der mit der Kationenordnung verbundenen Symmetrieverringung von $C2/c$ auf $C2$. Im Falle eines geordneten intermediären Na-K Glimmers müßte man somit von einer Pfeilerstruktur großer Kaliumionen in einer vorwiegend mit Natrium besetzten Zwischenschicht ausgehen, während die andere Zwischenschicht des $2M$ Glimmers vorwiegend mit Kalium besetzt sein müßte. Obwohl diese Interpretation den beobachteten Reflex mit niedriger 2θ -Wert erklären kann, steht eine Verifizierung durch die Anwendung einer unabhängigen Methode noch aus.

7 Genetische Schlussfolgerungen

Die mineralogische Untersuchung hydrothermal alterierter Nebengesteine der Lagerstätte Waterloo/Queensland (Australien) belegt, daß in den äußeren Bereichen der Liegend- und Hangendalterationszonen neben Muskovit weitere Hellglimmer mit abweichenden Zwischenschichtzusammensetzungen auftreten. Es konnte gezeigt werden, daß während der hydrothermalen Alteration primäre Feldspäte in den vulkanischen Nebengesteinen zunächst durch K-reiche Hellglimmer und Quarz ersetzt werden. Die hydrothermal gebildeten K-reichen Hellglimmer werden ihrerseits durch Na-reiche Hellglimmer verdrängt. Diese textuellen Beobachtungen beweisen, daß die in den äußeren Bereichen der Alterationszone auftretenden Hellglimmer mit unterschiedlichen Zwischenschichtbelegungen nicht als paragenetisch angesehen werden können. Es muß also angenommen werden, daß es im Laufe der Lagerstättenbildung in den äußeren Bereichen der Alterationszonen zu einem Umschlag in der Zusammensetzung der mit den Nebengesteinen wechselwirkenden Fluide gekommen ist. Da in den intensiv alterierten Gesteinen in den inneren Bereichen der Alterationszonen im unmittelbaren Umfeld der Massivsulfide nur K-reiche Hellglimmer auftreten, wird davon ausgegangen, daß die Alteration des primären Phasenbestandes der Vulkanite durch die mineralisierenden Fluide mit einer K-Metasomatose verbunden war. Im Gegensatz hierzu führte das Eindringen von aufgeheiztem Meerwasser in die äußeren Bereiche der Alterationszonen zu einer Na-Metasomatose und somit zur Verdrängung des bereits gebildeten hydrothermalen Phasenbestands. Die Umwandlung von K-reichen Hellglimmern in Na-reiche Hellglimmer erfolgte dabei unter Ungleichgewichtsbedingungen, und es kam zur Bildung metastabiler homogener intermediärer Na-K Glimmer.

Dank: Die Autoren danken U. Kempe und K.-P. Becker für die Unterstützung bei den Untersuchungen am Rasterelektronenmikroskop und der Elektronenstrahlmikrosonde. Die Forschungsarbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft unterstützt.

8 Literatur

- Chatterjee, N.D., Flux, S. (1986): Thermodynamic mixing properties of muscovite-paragonite crystalline solutions at high temperatures and pressures, and their geological applications. *J Petrol* **27**, 677-693.
- Eugster, H.P., Albee, A.L., Bence, A.E., Thompson, J.B., Jr., Waldbaum, D.R. (1972): The two-phase region and excess mixing properties of paragonite-muscovite crystalline solutions. *J Petrol* **13**, 147-179.
- G. Giorgetti, T. Monecke, R. Kleeberg and P. M. Herzig: Homogeneous intermediate sodium-potassium mica in hydrothermally altered rocks of the Waterloo deposit, Australia: A combined SEM-EMP-XRD-TEM study; *Contrib. Miner. Petrogr.*, (submitted).
- Guidotti, C.V., Mazzoli, C., Sassi, F.P., Blencoe, J.G. (1992): Compositional controls on the cell dimensions of $2M_1$ muscovite and paragonite. *Eur J Mineral* **4**, 283-297.
- Jiang, W.T., Peacor, D.R. (1993): Formation and modification of metastable intermediate sodium potassium mica, paragonite, and muscovite in hydrothermally altered metabasites from northern Wales. *Amer Mineral* **78**, 782-793.
- Large, R.R., McPhie, J., Gemmell, J.B., Herrmann, W., Davidson, G.J. (2001): The spectrum of ore deposit types, volcanic environments, alteration halos, and related exploration vectors in submarine volcanic successions: Some examples from Australia. *Econ Geol* **96**, 913-938.
- Li, G., Peacor, D.R., Merriman, R.J., Roberts, B. (1994): The diagenetic to low-grade metamorphic evolution of matrix white micas in the system muscovite-paragonite in a mudrock from central Wales, United Kingdom. *Clays Clay Minerals* **42**, 369-381.
- Livi, K.J.T., Veblen, D.R., Ferry, J.M., Frey, M. (1997): Evolution of 2:1 layered silicates in low-grade metamorphosed Liassic shales of central Switzerland. *J metamorphic Geol* **15**, 323-344.
- Marquis, P., Brown, A.C., Hubert, C., Rigg, D.M. (1990): Progressive alteration associated with auriferous massive sulfide bodies at the Dumagami mine, Abitibi greenstone belt, Quebec. *Econ Geol* **85**, 746-764.
- Monecke, T., Köhler, S., Kleeberg, R., Herzig, P.M., Gemmell, J.B. (2001): Quantitative phase-analysis by the Rietveld method using X-ray powder-diffraction data: Application to the study of alteration halos associated with volcanic-rock-hosted massive sulfide deposits. *Can Mineral* **39**, 1617-1633.
- Reynolds, R.C., Jr. (1985): NEWMOD[®], a computer program for the calculation of one-dimensional diffraction patterns of mixed-layered clays. 8 Brook Road, Hanover, NH 03755.
- Roux, J., Hovis, G.L. (1996): Thermodynamic mixing models for muscovite-paragonite solutions based on solution calorimetric and phase equilibrium data. *J Petrol* **37**, 1241-1254.
- Urabe, T., Scott, S.D. (1983): Geology and footwall alteration of the South Bay massive sulfide deposit, northwestern Ontario, Canada. *Can J Earth Sci* **20**, 1862-1879.
- Walker, J.R. (1993): An introduction to computer modeling of X-ray powder diffraction patterns of clay minerals: A guided tour of NEWMOD[®]. In R.C. Reynolds, Jr. & J.R. Walker (eds), *CMS Workshop Lectures 5. Computer applications to X-ray powder diffraction analysis of clay minerals*. The Clay Minerals Society, Boulder, pp. 2-17.
- Zen, E., Albee, A.L. (1964): Coexistent muscovite and paragonite in pelitic schists. *Amer Mineral* **49**, 904-925.